

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-302001

(43)公開日 平成11年(1999)11月2日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 1 B 3/54

C 0 1 B 3/54

H 0 1 M 8/06

H 0 1 M 8/06

G

8/10

8/10

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平10-336300

(22)出願日 平成10年(1998)11月26日

(31)優先権主張番号 特願平10-35741

(32)優先日 平10(1998)2月18日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 上田 雅敏

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72)発明者 松林 孝昌

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72)発明者 坂本 滋

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 中島 司朗

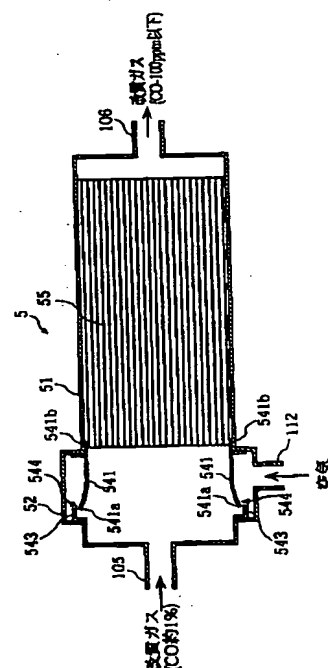
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 一酸化炭素除去器及び燃料電池発電システム

(57)【要約】

【課題】 空気を取り込む量を調整することにより選択酸化触媒層を適正な運転温度にコントロールすることが可能で、且つ装置構成が簡単な一酸化炭素除去器を提供する。

【解決手段】 開口部53から取り込まれようとする空気は、形状変化部材541の先端541aと蓋板543との間隙544を通過して絞られるようになっている。形状変化部材541は、バイメタルで形成されており、高温のときには彎曲して間隙544が小さく、低温のときには伸びて間隙544が大きくなるように取り付けられている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一酸化炭素を含む水素リッチなガスを、空気取入口から取り入れた空気と混合して選択酸化触媒部を通過させることによって、当該ガス中の一酸化炭素を選択的に酸化する一酸化炭素除去器であって、前記選択酸化触媒部と熱伝達可能な状態で設けられ温度に依存して形状が変化する形状変化部材を有し、当該形状変化部材の変形量によって前記空気取入口の開口量を調整し空気の取入量を制御する空気量制御機構が設けられていることを特徴とする一酸化炭素除去器。

【請求項2】 前記空気取入口は、選択酸化触媒部の入口側から出口側にわたる複数の位置に設けられ、前記空気量制御機構は、複数の位置に設けられた空気取入口の各々に設けられていることを特徴とする請求項1記載の一酸化炭素除去器。

【請求項3】 前記形状変化部材は、バイメタル又は形状記憶合金からなり、少なくともその一部が前記選択酸化触媒部に隣接して設けられていることを特徴とする請求項1または2記載の一酸化炭素除去器。

【請求項4】 前記空気取入量調整機構において、前記形状変化部材は、変形に伴って変位する部分が前記空気取入口に臨む状態で設けられていることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の一酸化炭素除去器。

【請求項5】 燃料を水素リッチなガスに改質する改質器と、当該改質器からのガスを、空気取入口から取り入れた空気と混合して選択酸化触媒部を通過させることによって、当該ガス中の一酸化炭素を選択的に酸化する一酸化炭素除去器とを備える燃料電池用燃料供給システムにおいて、

前記一酸化炭素除去器には、前記選択酸化触媒部と伝熱可能な状態で設けられ温度に依存して形状が変化する形状変化部材を有し、当該形状変化部材の変形量によって前記空気取入口の開口量を調整し空気の取入量を制御する空気量制御機構が設けられていることを特徴とする燃料電池用燃料供給システム。

【請求項6】 前記空気取入口は、選択酸化触媒部の入口側から出口側にわたる複数の位置に設けられ、前記空気量制御機構は、複数の位置に設けられた空気取入口の各々に設けられていることを特徴とする請求項5記載の燃料電池用燃料供給システム。

【請求項7】 燃料を水素リッチなガスに改質する改質器と、当該改質器からのガスを、空気取入口から取り入れた空

気と混合して選択酸化触媒部を通過させることによって、当該ガス中の一酸化炭素を選択的に酸化する一酸化炭素除去器と、

当該一酸化炭素除去器からのガスをを用いて発電する燃料電池とを備える燃料電池発電システムにおいて、

前記一酸化炭素除去器には、前記選択酸化触媒部と伝熱可能な状態で設けられ温度に依存して形状が変化する形状変化部材を有し、当該形状変化部材の変形量によって前記空気取入口の開口量を調整し空気の取入量を制御する空気量制御機構が設けられていることを特徴とする燃料電池発電システム。

【請求項8】 前記空気取入口は、選択酸化触媒部の入口側から出口側にわたる複数の位置に設けられ、前記空気量制御機構は、複数の位置に設けられた空気取入口の各々に設けられていることを特徴とする請求項7記載の燃料電池発電システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子型の燃料電池システム等に用いられる一酸化炭素除去器に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池発電システムにおいては、通常、燃料電池の燃料極に水素リッチなガスを供給すると共に空気極に空気を供給し、電気化学的に反応させて発電を行う。この水素リッチなガスは、比較的容易かつ安価に入手することができる天然ガス、ナフサ等の軽質炭化水素やメタノール等のアルコール類の燃料を原料とし、これに水蒸気を混合して、改質器で水蒸気改質を行うことにより生成している。

【0003】ここにおいて、改質器における水蒸気改質反応は、改質用触媒層を高温に加熱しながら行われるが、このとき水素と共に一酸化炭素も生成される。燃料電池の燃料極には、白金などの触媒が用いられているが、一酸化炭素は、この触媒を劣化させて発電性能を低下させる原因となるので、改質器の後にCO変成器を設け、下記化1式のように一酸化炭素を水蒸気で変成することにより一酸化炭素の濃度を低減してから燃料電池に供給するようにしているものが多い。

【0004】

【化1】 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

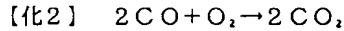
しかし、CO変成器では、一酸化炭素の濃度を1%程度までしか低減することができないので、リン酸型や固体高分子型のように比較的低温で作動する燃料電池に対して改質ガスを供給するには、更に改質ガス中の一酸化炭素の濃度を低減する必要がある。

【0005】そこで、例えば、特開平8-133701

号公報に開示されている燃料電池発電システムでは、一

酸化炭素除去器を設け、改質装置で改質した改質ガスを、空気と混合し選択酸化触媒層を通過させて下記化2式のように一酸化炭素を選択的に酸化することにより一酸化炭素を除去してから燃料電池に供給する方法がとられている。

【0006】



この一酸化炭素除去器においては、選択性を良好に保つこと、即ち、できるだけ水素を燃焼させることなく一酸化炭素をよく燃焼させることが望まれるが、そのためには、選択酸化触媒層を適正な温度範囲に保つことが重要である。この適正な温度範囲は、触媒の種類によって異なるが、例えば、Ru系の触媒で、適正温度が160℃～220℃程度のものがよく知られている。

【0007】そして、選択酸化触媒層の温度が、この温度範囲より高くなると酸化反応の選択性が悪くなり、この温度範囲より低くなると一酸化炭素が効率よく燃焼されなくなる。このような一酸化炭素除去器では、選択酸化触媒層内で選択酸化反応により発熱するので、改質ガス及び空気を各々一定の流量で送り込むと共に、選択酸化触媒層を一定の冷却力で冷却することで、選択酸化触媒層の温度を略一定に保つことができる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、燃料電池システムにおける改質ガスの流量は、燃料電池の出力の変化に伴って制御されるようになっているので、選択酸化触媒層を上記の適正な温度範囲に保つためには制御が必要である。この温度制御の方法としては、例えば、選択酸化触媒層を冷媒で冷却し、その冷却力を調整することによって温度制御する方法が知られている。

【0009】また、空気の混合量を多くするほど発熱量が大きくなることを利用して、空気の混合比率を調整することによって温度制御する方法も知られている。例えば、特開平8-133701号公報には、温度センサで選択酸化触媒層内の温度を検出し、その検出結果に基づいて、供給する空気の流量を流量コントローラで調整して温度制御する方法が開示されている。この方式によれば、装置構成を比較的簡素にすることができるが、更なる簡素化が望まれる。

【0010】本発明は、このような背景のもとでなされたものであって、空気を取り込む量を調整することにより選択酸化触媒層を適正な運転温度にコントロールすることが可能で、且つ装置構成が簡単な一酸化炭素除去器を提供することを目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するため、一酸化炭素を含む水素リッチなガスを、空気取入口から取り入れた空気と混合して選択酸化触媒部を通過させることによって、当該ガス中の一酸化炭素を選択的に酸化する一酸化炭素除去器において、温度に依

存して形状が変化する形状変化部材を選択酸化触媒部と伝熱可能な状態で設け、その形状変化部材の変形量によって空気取入口の開口量を調整し空気の取入量を制御する空気量制御機構を設けた。

【0012】このように、本発明の空気量制御機構においては、形状変化部材の変形する量を利用して空気取入口の開口量を調整するようにしているので、温度センサや流量コントローラを設けなくてもよく、簡単な装置構成で選択酸化触媒層を適正な運転温度にコントロールすることができる。ここで、空気取入口を、選択酸化触媒部の入口側から出口側にわたる複数の位置に設け、空気量制御機構を、複数の位置に設けられた空気取入口の各々に設けるようにすれば、選択酸化触媒部の入口側から出口側に対する温度分布を均一化することができ、これによって効率よくCO濃度を低減できる。

【0013】ここで、温度に依存して形状が変化する形状変化部材として、バイメタルや形状記憶合金を用いることが望ましく、選択酸化触媒部との伝熱がなされる状態とするために、少なくともその一部を選択酸化触媒部に隣接して設けることが好ましい。また、形状変化部材の変形に伴って変位する部分を空気取入口に臨む状態で設ければ、形状変化部材自体で空気取入口の開口度を調整することができる。即ち、空気取入口の開口度を調整するための開閉板およびこれを形状変化部材に連動する機構を設ける必要がないので、更に簡素な構成とすることができる。

【0014】

【発明の実施の形態】（実施の形態1）図1は、本実施の形態にかかる固体高分子型の燃料電池発電システムの構成図である。

【システム全体の構成についての説明】この燃料電池発電システムは、天然ガス、都市ガス、ナフサ等の燃料ガスを用いて発電を行うものであって、燃料ガス中の硫黄成分を除去する脱硫器1と、脱硫された燃料ガスと水蒸気とを混合するエゼクタ2と、この混合ガスを水素リッチな改質ガスに水蒸気改質する改質器3と、改質ガスに含まれる一酸化炭素を水蒸気で変成するCO変成器4と、改質ガス中の一酸化炭素を選択的に酸化して除去するCO除去器5と、CO除去器5からの改質ガスを燃料極6aに取り入れると共に空気を空気極6bに取り入れて発電を行なう固体高分子型の燃料電池6と、改質器3からの改質ガスの熱で水蒸気を加温する熱交換器8等から構成されている。

【0015】脱硫器1は、脱硫用の触媒が充填された触媒層を備えている。用いる触媒の種類によって運転温度は異なるが、高温用の触媒を用いる場合は、脱硫器1をヒータ等で加熱しながら高温（200～300℃）で運転する。エゼクタ2では、水蒸気をノズルから噴射しながら燃料ガスを吸引して、両者を混合する。

【0016】改質器3には、水蒸気改質用の触媒が充填

された円筒形状の改質槽31と、高温の燃焼ガスを発生して改質槽31を加熱するバーナ32とが設けられており、エゼクタ2からの燃料ガスを水蒸気改質して水素リッチな改質ガスを生成しCO変成器4へ送る。CO変成器4は、改質器3の外周を取り巻く円環状の容器の中にCO変成用の触媒が充填されているものであって、改質器3から熱を受けて180℃～250℃程度の温度範囲に保たれるようになっている。このCO変成器4では、改質ガスに含まれている一酸化炭素を上記化1式のように水蒸気で変成して、一酸化炭素の濃度を1%（10、000ppm）程度まで低減する。

【0017】CO除去器5は、この改質ガス中の一酸化炭素を、上記化2式のように選択酸化することによって、更にその濃度を低レベルまで落として燃料電池6に供給する。このCO除去器5の構成については後で詳述する。なお、燃料電池6の固体高分子膜を加湿するため、CO除去器5からの改質ガスは、加湿器7で加湿された後に燃料電池6に送られる。

【0018】〔配管及び弁についての説明〕図1に示すように、燃料ガス系の配管として、燃料ガス供給源から脱硫器1を経てエゼクタ2に燃料ガスを送る配管101、燃料ガス供給源から改質器3のバーナ32に燃料ガスを送る配管102、エゼクタ2から改質器3に燃料ガスと水蒸気の混合ガスを送る配管103、改質器3から熱交換器8を経てCO変成器4に改質ガスを送る配管104、CO変成器4からCO除去器5に改質ガスを送る配管105、CO除去器5から加湿器7を経て燃料電池6の燃料極6aに改質ガスを送る配管106、燃料極6aから未反応改質ガスをバーナ32に送る配管107、CO除去器5からバーナ32に直接ガスを送るための配管108等が配設されている。

【0019】また、水蒸気供給源からは、熱交換器8を経由してエゼクタ2に水蒸気を送る配管110が配設されている。また、空気系の配管として、空気ファン11から空気極6bに空気を送る配管111、ブローア12からCO除去器5に空気を送る配管112、改質器3のバーナ32に空気を送る配管113等が配設されている。

【0020】これらの配管に対して、配管101には改質槽31に供給する燃料ガスの流量を調整する調整弁121が、配管102にはバーナ32に供給する燃料ガスの流量を調整する調整弁122が、配管106及び配管108には流路切り換え用の開閉弁123a、123b及び開閉弁124が、各々挿設されている。〔CO除去器についての説明〕図2は、CO除去器5の構成を示す斜視図である。

【0021】CO除去器5は、改質ガスの流通路となる円筒缶51の上流部分51aに、空気の流通路となる環状缶52が取り巻くように設けられ、円筒缶51の下流部分51bの中に選択酸化用の触媒が充填されて選択酸化触媒層55が形成された構造であって、上流部分51

aで改質ガスに空気が混合され、下流部分51bで改質ガス中の一酸化炭素が選択的に燃焼されるようになっている。

【0022】円筒缶51の上流部分51aには、環状缶52内から円筒缶51内に空気を取り込む開口部53が複数箇所に等間隔で開設され（本図では4箇所に開設されている。）、各開口部53には、選択酸化触媒層55の温度に基づいて開口度を調整するための開口度調整機構54が設置されている。なお、開口部53が複数箇所に等間隔で開設されているのは、改質ガスと直交する面内において空気を均一的に混合するためである。

【0023】図3は、円筒缶51上に取り付けられている開口度調整機構54を示す斜視図である。この開口度調整機構54は、開口部53をカバーするように設けられ、円筒缶51に端部541bが固定された形状変化部材541と、この形状変化部材541の周囲を囲むように円筒缶51上に立設された枠体542とから構成されている。

【0024】そして、枠体542の上側の開口部には、形状変化部材541の先端541a側の端部に蓋板543が設けられ、開口部53から取り込まれようとする空気は、形状変化部材541の先端541aと蓋板543との間隙544を通過して絞られるようになっている。図4は、CO除去器5の断面図である。

【0025】形状変化部材541は、バイメタルで形成されており、高温のときには彎曲して間隙544が小さく、低温のときには伸びて間隙544が大きくなるように取り付けられている。なお、バイメタルとは、低熱膨張の金属板と高熱膨張鋼の金属板を接合してなる金属複合材料であって、温度変化に伴って彎曲する性質を有するものである。

【0026】また、形状変化部材541の端部541bは、選択酸化触媒層55に隣接する位置に取り付けられており、形状変化部材541の温度が選択酸化触媒層55の温度に従うようになっている。このような開口度調整機構54の構成によって、選択酸化触媒層55の温度に従って形状変化部材541が変形し、円筒缶51内に取り込まれる空気の流量が調整される。

【0027】なお、開口度調整機構54の詳細な構成については後述する。選択酸化触媒層55の触媒としては、100℃～250℃程度の温度範囲で一酸化炭素の選択酸化作用を有する触媒を用いる。具体的には、白金（Pt）、金（Au）、ロジウム（Rh）、ルテニウム（Ru）といった金属を1種以上含有する触媒であって、この金属触媒を、ハニカム状に成型されたアルミナ多孔体、粒状のアルミナ担体、或は粒状のゼオライト等に担持させて、円筒缶51内に充填する。

【0028】これらの触媒の活性温度域、即ち選択酸化性の優れた温度域は、大体160～220℃である。なお、選択酸化触媒層55の体積は、燃料電池の容量に基

ついて、燃料電池に供給する改質ガスの選択酸化触媒層55に対する空間速度(GHSV)が1000~15000 hr⁻¹の範囲内に入るように設定する。

【0029】〔運転動作の説明〕

起動時：起動時には、CO除去器5を通過したガスが燃料電池6を経ずに直接バーナ32に送られるように、開閉弁123a、123bは閉じ、開閉弁124は開いておく。

【0030】配管113から空気を送り込むと共に調整弁122を開いて燃料ガスを送り込みバーナ32を燃焼して改質槽31を加熱昇温する。また、配管110からエゼクタ2に水蒸気を送り込むと共に、調整弁121を開いて燃料ガスをエゼクタ2に送り込む。これによって、エゼクタ2で燃料ガスと水蒸気とが混合され、改質槽31を通過しながら暖められ、CO変成器4及びCO除去器5を加温しながら通過し、配管108を通過してバーナ32に送られる。

【0031】このようにして、バーナ32の熱で、改質器3の改質槽31、CO変成器4、CO除去器5の選択酸化触媒層55などが加熱されて昇温する。ここで、改質槽31がある程度昇温すれば、水蒸気改質反応が開始され、水素リッチなガスが生成される。次に、プロア12を駆動して、CO除去器5に空気を供給してこれを起動する。そして、選択酸化触媒層55が所定の温度(160℃)まで昇温すれば、選択酸化反応によって一酸化炭素が低濃度となるので、開閉弁124を閉じ、開閉弁123a、123bを開いて、燃料電池6の燃料極6aに改質ガスの供給を開始すると共に、空気ファン11による空気極6bへの空気供給を開始すると、燃料電池6は、発電を開始する。

【0032】通常運転時：通常運転時には、改質槽31は750~800℃、CO変成器4は180~300℃、燃料電池6は70~80℃の温度で運転を行い、燃料電池6から外部負荷(不図示)への電力供給を行う。CO変成器4から送り出される改質ガスの温度は200℃~300℃であるが、CO除去器5には約120℃で入ってくる。

【0033】そして、上記の空気量調整による温度コントロールによって、選択酸化触媒層55は好ましい温度範囲(160~220℃)に保たれ、これによって、CO除去器5から燃料電池には、一酸化炭素濃度が100ppm以下の水素リッチなガスが送られる。なお、通常運転中は、調整弁122は閉じておき、燃料極6aから排出された未反応の改質ガスでバーナ32の燃焼を行う。

【0034】〔CO除去器5の開口度調整機構についての説明〕一般的なバイメタルに用いる金属板の組み合わせについては、例えば、「先端材料応用辞典」(株式会社産業調査会辞書出版センター発行)に掲載されている。当該文献では、高温用(実用温度0~370℃)バ

イメタル並びに低温用(実用温度-200~150℃)バイメタルに分けて金属板の組み合わせが記載されているが、本実施形態の形状変化部材541に対しては、この中で高温用として掲載されている組み合わせを用いることとする。

【0035】即ち、低熱膨張の金属板として、Fe-Ni36(熱膨張率： $1.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)を用い、高熱膨張の金属板として、Ni(熱膨張率： $14.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)、Fe74-Ni20-Mn6(熱膨張率： $21.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)あるいは、Fe75-Ni22-Mn3(熱膨張率： $18.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)を用いる。

【0036】なお、この文献によれば、Fe-Ni36とFe74-Ni20-Mn6との組み合わせでは、彎曲係数が 16.5×10^{-6} であり、Fe-Ni36とFe75-Ni22-Mn3との組み合わせでは、彎曲係数が 13.5×10^{-6} であると記載されている。形状変化部材541は、このようなバイメタルを用いて作製するが、各温度における間隙544の大きさは、その板厚や長さを調整することによって調整する。

【0037】各温度における間隙544の値を設定するに際して、以下のように実験及び考察を行った。上記のCO除去器5について、1%のCOを含む約120℃の改質ガスを一定の流量(燃料電池6の出力100%に相当する流量)で送り込みながら、空気の流量を変化させて、選択酸化触媒層(中央部)の温度、並びに出口側でのCO濃度を測定する実験を行った。

【0038】図5は、その実験結果を示すグラフである。図5のCO濃度のグラフと触媒温度のグラフとから、CO濃度を100ppm以下にするには、触媒温度を160℃以上とする必要があることがわかる。なお、図5には表わされないが、250℃を越えると触媒の選択性が低下し、水素が燃焼する割合がかなり多くなるとも考慮すると、触媒温度は、160~220℃の範囲に制御することが好ましい。

【0039】また、図5の触媒温度のグラフでは、O₂/CO比が大きくなるにつれて触媒温度が上昇している。これは、O₂/CO比が大きいほど選択酸化触媒層における発熱量が大きくなるためである。また、図5の触媒温度のグラフより、O₂/CO比の値を5~8の範囲に調整すれば、触媒温度は160℃~180℃の範囲にコントロールされることがわかる。

【0040】このような実験結果に基づいて考察すると、本実施形態のCO除去器5において、例えば、触媒温度が170℃のときに、出力100%に相当する流量の改質ガスに対してO₂/CO比の値が7となるように設定すれば、出力100%のときには、選択酸化触媒層55が170℃程度でバランスが保たれる。また、触媒温度が180℃のときの間隙544の大きさが、100%出力に相当する流量の改質ガスに対してO₂/CO比の値が8となるように設定し、更に、触媒温度が200

℃のときの間隙544の大きさが、100%出力に相当する流量の改質ガスに対して O_2/CO 比の値が5となるように設定すれば、以下に説明するように、電池出力70~130%に相当する範囲で改質ガスの流量が変動しても、触媒温度は160℃~200℃の範囲内にコントロールされることがわかる。

【0041】改質ガスの流量を低減させると、 O_2/CO 比が高くなるので触媒温度は上昇するが、触媒温度の上昇に伴い、形状変化部材541の変形により間隙544が狭められるので、触媒温度の上昇は抑えられる。例えば、触媒温度は170℃の状態、改質ガス流量を、出力100%相当から70%程度に低減した直後は、 O_2/CO 比の値は $7 \div 0.70 = 10$ となるので、触媒温度は170℃から上昇する。

【0042】しかし、改質ガス流量約70%の状態、仮に触媒温度が200℃まで上昇したとすれば、間隙544が狭められて、空気取入量は、100%出力に相当する流量の改質ガスに対して O_2/CO 比の値が5となるように調整される。この空気取入量は、70%相当の改質ガス流量に対しては、 O_2/CO 比の値が $5 \div 0.70 = 7.1$ となるので、実際には200℃より低い温度までしか上昇しない(図5の触媒温度のグラフでは、 O_2/CO 比が7.1のとき、触媒温度が175℃程度である)。

【0043】一方、改質ガスの流量を増加させると、 O_2/CO 比が低くなるので触媒温度は下降するが、触媒温度の下降に伴い、形状変化部材541の変形により間隙544が広められるので、触媒温度の低減は抑えられる。例えば、触媒温度は170℃の状態、改質ガス流量を、出力100%相当から130%程度に増加した直後は、 O_2/CO 比の値は $7 \div 1.3 = 5.4$ となるので、触媒温度は170℃から下降する(図5の触媒温度グラフから、 O_2/CO 比が5.4程度では、触媒温度160℃程度であることからわかる)。

【0044】しかし、改質ガス流量約130%の状態、仮に触媒温度が160℃に下降したとすれば、間隙544が広められて、空気取入量は、100%出力に相当する流量の改質ガスに対して O_2/CO 比の値が8となるように調整される。この空気取入量は、130%相当の改質ガス流量に対しては、 O_2/CO 比の値が $8 \div 1.3 = 6.1$ となるので、実際には、触媒温度160℃より高い温度までしか下降しない(図5の触媒温度のグラフでは、 O_2/CO 比が6.1のとき、触媒温度が165℃程度である)。

【0045】(実施の形態2)本実施の形態は、燃料電池発電システムの全体構成は実施の形態1と同様である。図6は、本実施の形態にかかるCO除去器の断面図である。図6に示すように、本実施形態のCO除去器は、実施の形態1のCO除去器5と同様のCO除去器5a及びCO除去器5bが連結された構成である。

【0046】このCO除去器において、改質ガスがCO除去器5aを通過した後にCO除去器5bを通過するように連結管56が接続され、空気がCO除去器5a及びCO除去器5bに分配されるように分配管57が接続されている。このように、連結した構成とすることによって、以下のような効果を奏する。上記実施の形態1のCO除去器5の場合、選択酸化触媒層55の入口付近では、CO濃度及び酸素濃度が高いので、この部分で酸化反応が激しく生じ、選択酸化触媒層55の他の部分よりも高温になりやすい傾向にある。

【0047】そのため、運転条件によっては、選択酸化触媒層55の中央部の温度は250℃以下であるのに、入口付近の温度が250℃を越えることになる。これに対して、本実施形態のCO除去器では、空気がCO除去器5a及びCO除去器5bに分配して供給されるようになっているので、トータルの空気量は同等でも、CO除去器5aの選択酸化触媒層の入口に供給される空気量は、実施の形態1の場合よりも少なくなる。従って、選択酸化触媒層の入口付近での酸化反応は、実施の形態1の場合よりも穏やかになる。よって、選択酸化触媒層の入口付近と他の部分との温度差を、実施の形態1の場合より小さくすることができる。

【0048】(実施の形態3)本実施の形態も、燃料電池発電システムの全体構成は実施の形態1と同様である。実施の形態1のCO除去器5では、選択酸化触媒層の入口側でのみ空気が改質ガスに混合されるようになっていたが、本実施形態のCO除去器205では、選択酸化触媒層の入口側から出口側にわたって分散して空気を取り込まれ、改質ガスに混合されるようになっている。

【0049】図7は、本実施形態にかかるCO除去器の斜視図である。本図において、実施の形態1と同様の構成要素については、同一の番号を付してある。改質ガスの流通路となる円筒缶51の外周面の全体を取り巻くように、空気の流通路となる環状缶252が設けられ、円筒缶51内には、実施の形態1と同様に選択酸化用の触媒が充填されて選択酸化触媒層55が形成されている。

【0050】そして、円筒缶51の外周面には、環状缶252内から円筒缶51内に空気を取り込む開口部253が、選択酸化触媒層55の入口側から出口側にわたる複数の位置に、全周にわたって開設され、各開口部253には、選択酸化触媒層55の温度に基づいて開口度を調整するための開口度調整機構254が設置されている。

【0051】本図では、開口部253は、選択酸化触媒層55の入口側から出口側にわたってほぼ等間隔に設定された5つの各位置において、4箇所づつ等間隔に開設され、合計20箇所に開口部253が開設されている。開口度調整機構254は、図3に示した実施の形態1の開口度調整機構54と同様の構成である。

【0052】各開口度調整機構254は、形状変化部材

の端部は、選択酸化触媒層55に隣接して取り付けられており、これによって、選択酸化触媒層55の対応する各部位の温度に従って、形状変化部材が変形し、円筒缶51内に取り込まれる空気の流量が調整されるようになっている。本実施の形態は、改質ガスと直交する面内において空気が均一的に混合されるのは、実施の形態1と同様であるが、更に以下の効果を奏する。

【0053】上記実施の形態2で説明したように、実施の形態1のCO除去器5の場合、選択酸化触媒層55の入口付近では、CO濃度及び酸素濃度が高いので、この部分で酸化反応が激しく生じ、選択酸化触媒層55の他の部分よりも高温になりやすい傾向にある。これに対して、本実施の形態では、選択酸化触媒層55の入口側から出口側にわたる複数の位置で空気が取り込まれて改質ガスと混合されるようになっているので、トータルの空気量は実施の形態1の場合とほぼ同等であったとしても、選択酸化触媒層の各空気取入れ位置に供給される空気量は少なくなる。従って、各空気取入口付近での酸化反応は穏やかになり、選択酸化触媒層の入口側から出口側にかけての温度差を小さくすることができる。

【0054】なお、図7に示した例では、各開口部253は、その長手が円筒缶51の円周に沿う方向に形成されているが、当該長手を円筒缶51の軸に沿う方向に形成しても実施することができ同様の効果を奏する。また、開口部253を開設する位置についてもこれに限られず、円筒缶51の外周面に均一的に分散するように開設すれば、同様の効果が期待できる。

【0055】本実施の形態の効果を確かめるために、以下の実験を行った。

(実験1) 実施の形態1及び本実施の形態のCO除去器を用いて同等の条件で運転し、選択酸化触媒層の入口側から出口側にかけての温度分布を測定した。運転条件については、供給ガス組成は、 H_2 : 79.5%、 CO_2 : 20%、 CO : 0.5%とし、供給ガスの入口での温度は150℃、選択酸化触媒層に対する改質ガスの空間速度(GHSV)は5000 h^{-1} 、 O_2/CO 比は2とした。

【0056】図8はこの測定結果を表わす図であって、図中の「触媒層無次元長さ」は、触媒層の入口側端からの距離を入口側端から出口側端までの長さで割った値である。実施の形態1のCO除去器では、入口付近(無次元長さ0.2~0.3付近)で最高温度220℃程度に上がり、出口側端(無次元長さ1.0付近)で160℃程度に低下している。

【0057】一方、本実施形態のCO除去器では、入口側から出口側にかけて170℃~190℃の範囲内に納まっている。

(実験2) 本実施の形態のCO除去器を用いて、1%のCOを含む約120℃の改質ガスを一定の流量(燃料電池6の出力100%に相当する流量)で送り込みなが

ら、空気の流量を O_2/CO 比1~5の間で変化させて、選択酸化触媒層(中央部)の温度、並びに出口側でのCO濃度を測定する実験を行った。

【0058】図9はこの測定結果を表わすものである。図9の結果から、 O_2/CO 比が1.5~3.5の範囲で、出口側のCO濃度が低い値となっている。従って、本実施の形態においては、 O_2/CO 比をこの範囲に設定することが望ましいことがわかる。この図9の結果と実施の形態1の図5とを比較すると、図9では、 O_2/CO 比が1.5~3.5の範囲でCO濃度が最低となりその最低値が10ppm程度であるのに対して、図5では、 O_2/CO 比が7~8でCO濃度が最低となりその最低値が30ppm程度である。従って、実施の形態1と比べて本実施形態は、 O_2/CO 比をより低い値に設定しても、CO濃度をより低い値まで低減することができることになる。

【0059】(その他の事項)なお、上記実施の形態1~3のCO除去器では、形状変化部材としてバイメタルを用いる例を示したが、形状変化部材として形状記憶合金を用いることも可能と考えられる。ただし、バイメタルの方が形状記憶合金よりも、温度変化に対して滑らかに変形する点で好ましいと考えられる。

【0060】また、上記実施の形態1~3のCO除去器では、形状変化部材が空気取入口に取り付けられ、形状変化部材が空気取入口の開閉度を調整する調整板を兼ねる構成になっているが、空気取入口に、形状変化部材とは別個の調整板を設け、形状変化部材の変形に伴って変位する部位に調整板が連動するような構成にすることも可能である。

【0061】また、上記実施の形態1~3のCO除去器では、フロア12から環状缶内に空気を送り込み、開口部から空気が取り込まれるようになっているが、空気を取り込む方式はこれに限定されない。例えば、実施の形態1では、円筒缶51の上流部分51aに、通常のカバーナに設けられているのと同様のエゼクタ機構を設けて、開口部から空気を引き込むようにし、その開口部に開口度調整機構を設けても、同様に実施することは可能である。

【0062】また、上記実施の形態1~3のCO除去器では、選択酸化触媒部が円柱状である例を示したが、本発明は、選択酸化触媒部の形状に関わらず適用できる。

【0063】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、一酸化炭素除去器において、バイメタルや形状記憶合金などの温度に依存して形状が変化する形状変化部材を選択酸化触媒部と伝熱可能な状態で設け、その形状変化部材の変形量によって空気取入口の開閉量を調整し空気の入量を制御する空気量制御機構を設けることによって、温度センサや流量コントローラを設けなくてもよく、簡単な装置構成で選択酸化触媒層を適正な運転温度にコントロ

ールできるようにした。

【0064】ここで、空気取入口を、選択酸化触媒部の入口側から出口側にわたる複数の位置に設け、空気量制御機構を、複数の位置に設けられた空気取入口の各々に設けるようにすれば、選択酸化触媒部の入口側から出口側に対する温度分布を均一化することができ、これによって効率よくCO濃度を低減できる。また、バイメタルなどの形状変化部材の変形に伴って変位する部分を空気取入口に臨む状態で設ければ、更に簡素な構成とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施の形態1にかかる燃料電池発電システムの構成図である。

【図2】上記燃料電池発電システムに用いられているCO除去器の構成を示す斜視図である。

【図3】図2のCO除去器において、円筒缶上に取り付けられている開口度調整機構を示す斜視図である。

【図4】図2に示すCO除去器の断面図である。

【図5】上記CO除去器を用いた実験結果を示すグラフである。

【図6】実施の形態2にかかるCO除去器の断面図である。

*

*【図7】実施の形態3にかかるCO除去器の斜視図である。

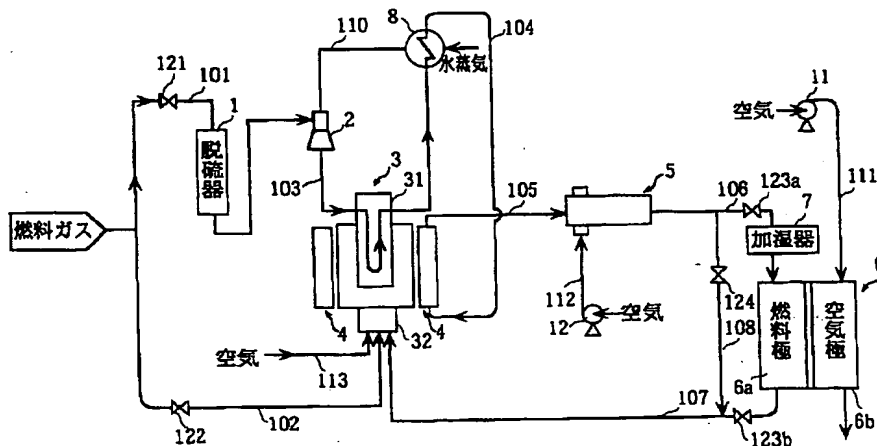
【図8】実施の形態3にかかる実験1の結果を表わす図である。

【図9】実施の形態3にかかる実験2の結果を表わす図である。

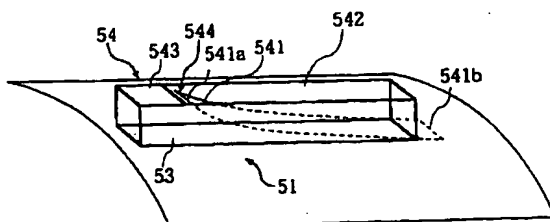
【符号の説明】

3	改質器
4	CO変成器
10	5
5	CO除去器
6	燃料電池
51	円筒缶
52	環状缶
53	開口部
54	開口度調整機構
55	選択酸化触媒層
20	5
5	CO除去器
25	2
2	環状缶
25	3
3	開口部
20	25
25	4
4	開口度調整機構
54	1
1	形状変化部材

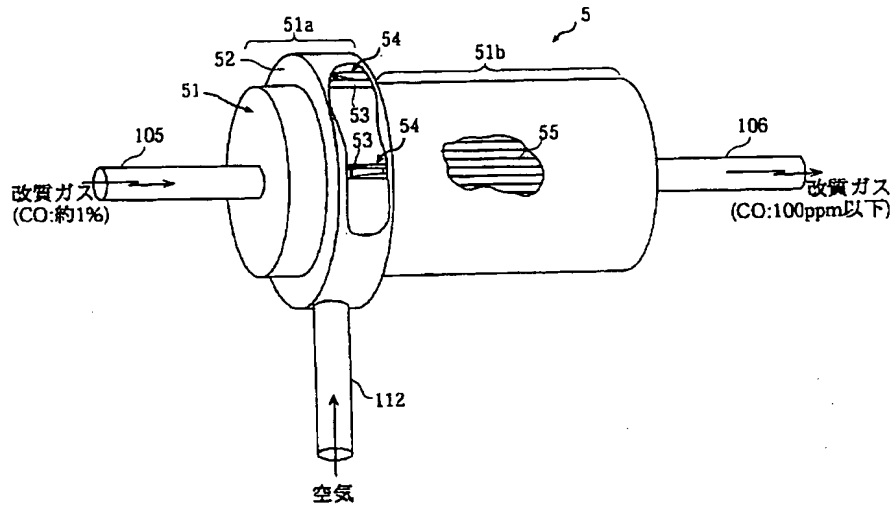
【図1】



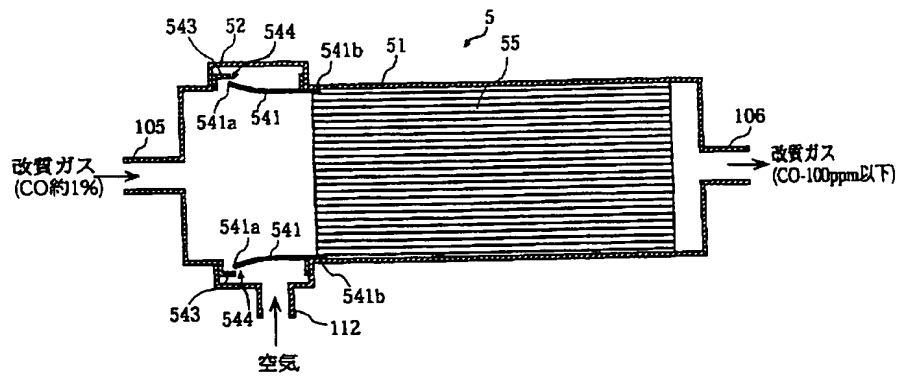
【図3】



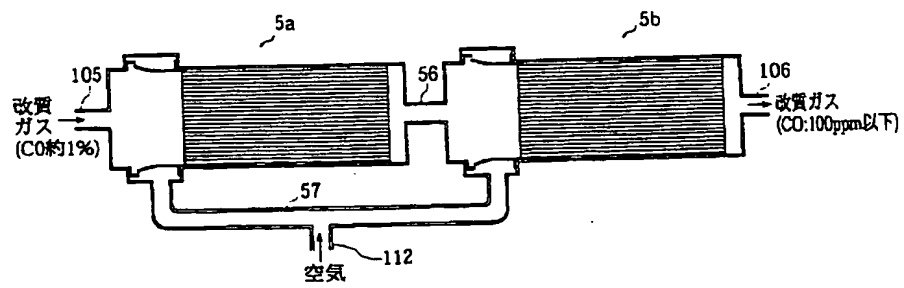
【図2】



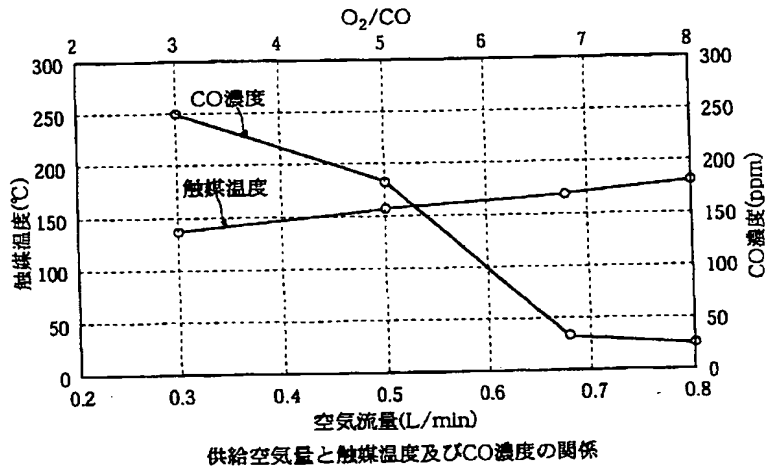
【図4】



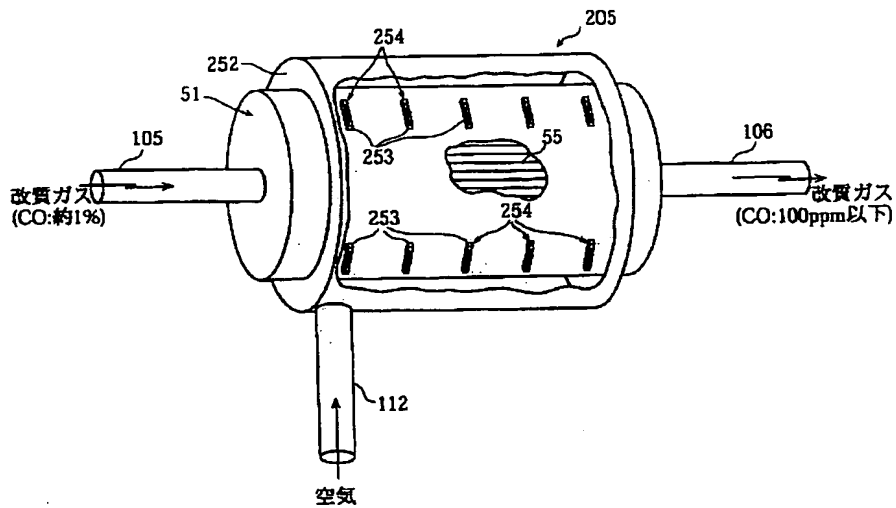
【図6】



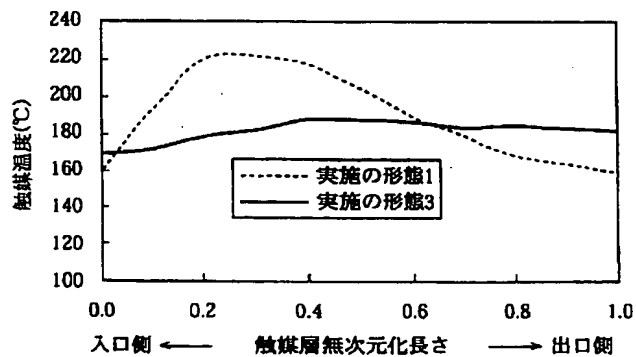
【図5】



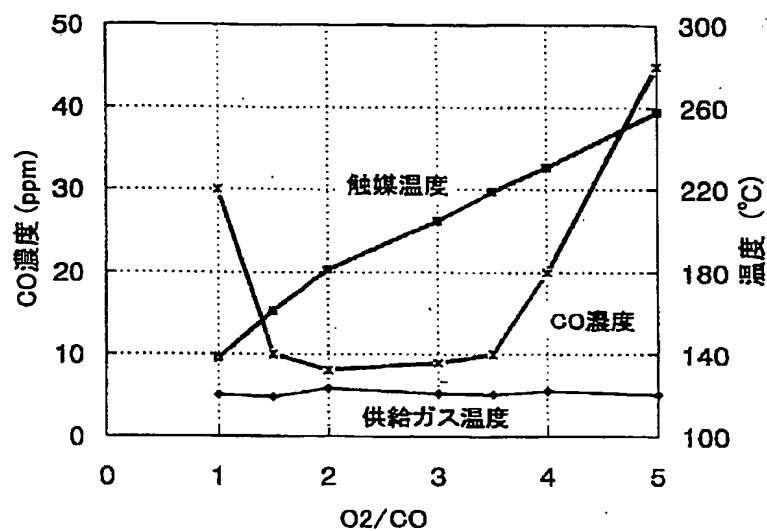
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 小田 勝也
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 三宅 泰夫
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内